

**No English titl available.**

Patent Number: DE19942374  
Publication date: 2000-05-31  
Inventor(s): JANSSENS FRANCINE (BE); BRAUN MAX (DE); PALSHERM STEFAN (DE);  
EICHHOLZ KERSTIN (DE); RIELAND MATTHIAS (DE)  
Applicant(s): SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE)  
Requested  
Patent: ☐ DE19942374  
Application  
Number: DE19991042374 19990904  
Priority Number  
(s): DE19991042374 19990904; DE19981055252 19981130; DE19991032554 19990713  
IPC C07C51/58; C07C53/40; C07C53/48; C07B41/10; C07C211/07; C07C53/18;  
Classification: C07D295/02; C07D213/02; C01B7/19; B01J31/04  
EC Classification: C07C51/58, C01B17/45  
Equivalents: AU1653800, AU760419, CA2352869, ☐ EP1135356 (WO0032549), JP2002531426T,  
☐ WO0032549

**Abstract**

Acid fluorides, for example carboxylic acid fluorides and sulfonyl fluoride are produced by reacting the corresponding acid chlorides with hydrogen fluoride adducts of ammonium fluoride or amine hydrofluorides (which act as a catalyst or as a fluorination agent). Consumed HF adducts may be regenerated with HF.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 42 374 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 42 374.1  
㉔ Anmeldetag: 4. 9. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 31. 5. 2000

㉙ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 51/58**  
C 07 C 53/40  
C 07 C 53/48  
C 07 B 41/10  
C 07 C 211/07  
C 07 C 53/18  
C 07 D 295/02  
C 07 D 213/02  
C 01 B 7/19  
B 01 J 31/04

DE 199 42 374 A 1

㉞ Innere Priorität:

198 55 252. 1	30. 11. 1998
199 32 554. 5	13. 07. 1999

㉚ Anmelder:

Solvay Fluor und Derivate GmbH, 30173 Hannover,  
DE

㉚ Erfinder:

Braun, Max, Dr., 30900 Wedemark, DE; Rieland,  
Matthias, Dr., 30539 Hannover, DE; Janssens,  
Francine, Dr., Vilvoorde, BE; Eichholz, Kerstin,  
30855 Langenhagen, DE; Palsherm, Stefan, 30890  
Barsinghausen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉜ Verfahren zur Herstellung von Säurefluoriden aus Säurechloriden

㉝ Säurefluoride, beispielsweise Carbonsäurefluoride und Sulfurylfluorid, können hergestellt werden, indem die entsprechenden Säurechloride mit Fluorwasserstoff-Addukten von Ammoniumfluorid oder Aminhydrofluoriden (diese wirken als Katalysator oder als Fluorierungsmittel) umgesetzt werden. Verbrauchte HF-Addukte können mit HF regeneriert werden.

DE 199 42 374 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Säurefluoriden aus Säurechloriden unter Kontaktieren mit Fluorwasserstoff-Addukten von Stickstoffbasen-Hydrofluoriden.

Säurefluoride, beispielsweise Carbonsäurefluoride und Sulfurylfluorid, sind interessante Produkte zur Verwendung per se oder als Zwischenprodukt. Sulfurylfluorid beispielsweise kann als Entwesungsmittel ("Fumigant") für Schädlinge, z. B. in verbaumtem Holz, Kirchen, Museen, Silos und Gebäuden und gegen verfärbende Enzyme, Pilze oder Krankheitserreger in nicht verbaumtem, z. B. frisch gefälltem Holz eingesetzt werden. Carbonsäurefluoride sind wertvolle Zwischenprodukte in der chemischen Synthese. Sulfurylchloridfluorid kann zu Sulfurylfluorid umgesetzt werden.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 28 23 969 offenbart die Herstellung von Fluorcarbonyl-Verbindungen aus Chlorcarbonyl-Verbindungen, beispielsweise von Chlordifluoracetylfluorid aus Chlordifluoracetylchlorid und IIF-Addukten von Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen als Fluorierungsmittel. Verwendet man HF-Addukte, wird Amin zur HF-Bindung zugesetzt oder es werden Lösungsmittel mit ausreichender Basizität zur HF-Bindung verwendet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Fluorierungsverfahren für die Herstellung von Säurefluoriden aus Säurechloriden anzugeben. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß man Säurefluoride aus Säurechloriden unter Kontaktieren mit Fluorwasserstoff-Addukten von Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen oder Ammoniumfluorid herstellt. Dabei arbeitet man, anders als im Stand der Technik, so, daß keine Base zugesetzt wird, die HF-bindend wirkt. Es wird auch kein HF-bindendes Lösungsmittel verwendet. Allenfalls, wenn man gemäß einer noch zu beschreibenden Ausführungsform eine Säure zusetzt, wie z. B. Trifluoressigsäure, kann man diese Säure oder einen Teil dieser Säure durch Base neutralisieren, indem man vor, während oder nach der Säurezugabe eine gewünschte Basenmenge zusetzt. HF wird aber nicht gebunden.

Zur Kontaktierung sind – neben HF-Addukten von Ammoniumfluorid – die in der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 28 23 969 genannten HF-Addukten von Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen brauchbar. Sie können durch die Formel  $B \cdot (HF)_x$  ausgedrückt werden, darin stellt B eine organische Stickstoffbase dar und x bedeutet eine ganze oder gebrochene Zahl von >1 bis 4, vorzugsweise 2–3.

Als organische Stickstoffbasen B können alle möglichen primären, sekundären und/oder tertiären Amine einschließlich N-Heterozyklen verwendet werden. Wenn man als Formel für diese Amine angibt:



so können darin bedeuten:

R<sub>1</sub> einen Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,

einen Cycloalkylrest, vorzugsweise mit 5 bis 7 C-Atomen,

einen Aralkylrest, vorzugsweise mit 6 bis 10 C-Atomen

oder einen Arylrest, vorzugsweise ebenfalls mit 6 bis 10 C-Atomen;

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff,

Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste der gleichen Art wie bei R<sub>1</sub> angegeben.

Die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> können gleich oder verschieden sein. Zwei der Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> können auch zu einem cycloaliphatischen Ring, welcher gegebenenfalls noch durch andere Heteroatome wie durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, geschlossen sein. Ebenfalls ist es möglich, daß die drei Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Bestandteil eines heterocyclischen Ringes sind, wodurch dann entsprechende N-Heterocyclen resultieren. Bevorzugte organische Stickstoffbasen B sind primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen, wobei die sekundären und/oder tertiären aliphatischen Amine besonders bevorzugt sind.

Konkrete Beispiele für die Basen B sind:

N-Butylamin, N-Decylamin, Diäthylamin, Di-n-octylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tri-n-propylamin, Isopropyl-diäthylamin, Tri-n-butylamin, Cyclohexylamin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Pyrrolidin, Piperidin, N-Methylpiperidin, Morpholin, Pyridin, Chinolin etc.

Die HF-Addukte der Hydrofluoride der Stickstoffbasen B sind leicht aus den Basen B und Fluorwasserstoff erhältlich; sie sind niedrigschmelzende oder bei Raumtemperatur flüssige Substanzen mit beträchtlicher thermischer Belastbarkeit. Die Trishydrofluoride sind sogar unzersetzt vakuumdestillierbar.

Bevorzugt setzt man HF-Addukte vor primären, sekundären oder tertiären Aminhydrofluoriden mit bis zu 15 C-Atomen ein, insbesondere von sekundären und tertiären Aminhydrofluoriden. Besonders gut geeignet sind HF-Addukte von Tri-n-propylaminhydrofluorid, Tri-iso-propylaminhydrofluorid, Tri-n-butylaminhydrofluorid, Pyridinhydrofluorid, Piperidinhydrofluorid oder N,N-Dimethylaminhydrofluorid.

Man führt die Umsetzung in flüssiger Phase durch.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann man so vorgehen, daß neben dem zu fluorierenden Säurechlorid auch IIF, frisches IIF-Addukt oder beides eingespeist wird. Entsprechend wird Reaktionsmischung abgetrennt bzw. gasförmige Reaktionsprodukte abdestilliert oder gasförmig abgeführt.

Die Erfinder haben festgestellt, daß sich im Laufe der Zeit HF in der Reaktionsmischung anreichert. Wenn nicht intermittierend oder kontinuierlich HF eingespeist wird, verarmt die Reaktionsmischung bzw. das HF-Addukt an HF. Es wurde gefunden, daß das HF-Addukt durch Behandlung mit HF, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur (80 bis 120°C) und erhöhtem Druck (z. B. autogener Druck im Autoklaven) regeneriert werden kann. Dabei zeigte es sich, daß es nicht notwendig ist, vorhandenes HCl vollständig auszutreiben. Ein Restgehalt von z. B. weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% HCl ist akzeptabel.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung stellt man Sulfurylfluorid als Säurefluorid aus Sulfurylchlorid oder Schwefeldioxid und Chlor (dann unter Druck zwecks Verflüssigung) her. Hier setzt man – zur Freisetzung von HCl – eine

Säure zu, beispielsweise eine halogenierte Carbonsäure wie Trifluoressigsäure. Es kann, zwecks (Teil)Neutralisierung dieser zugesetzten Säure, eine Stickstoffbase zugesetzt werden. Dabei entspricht zweckmäßig diese Base der im Hydrofluorid enthaltenen Base.

Sulfurylfluorid kann auch aus Sulfurylchloridfluorid hergestellt werden. Es ist somit eine zweistufige Herstellung von Sulfurylfluorid möglich. Die erste Stufe umfaßt die Herstellung von Sulfurylchloridfluorid aus Sulfurylchlorid. Das Verhältnis von Amin (bzw.  $\text{NH}_3$ ) zu HF in der Reaktionsmischung ist bei dieser Stufe nicht begrenzt; die Durchführung gelingt auch mit sehr hohem HF-Gehalt, z. B. bei einem Verhältnis von Amin : HF von 1 : 3 bis hin zu 1 : 10 oder auch darüber. Die zweite Stufe, die Fluorierung von Sulfurylchloridfluorid zu Sulfurylfluorid, verlangt ein Verhältnis von Amin zu HF, das größer ist als 1 : 3; beispielsweise liegt es zwischen 1 : 2 und 1 : 3. Diese Maßgabe bezüglich des maximalen Gehalts an HF in der Reaktionsmischung gilt auch bei der einstufigen Herstellung von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , wenn gute Ausbeute an  $\text{SO}_2\text{F}_2$  erzielt werden sollen. Es wird angenommen, daß bei einem Verhältnis von Amin : HF unterhalb von 1 : 3 sich die Reaktivität (Nucleophilie) des  $\text{F}^-$ -Anions ändert.

Die zweistufige Herstellung von Sulfurylfluorid ermöglicht es, eine besondere Verfahrensvariante anzuwenden. Es wurde nämlich festgestellt, daß während der Fluorierung von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu  $\text{SO}_2\text{ClF}$  gleichzeitig die Regenerierung des HF-Adduktes (wie oben erwähnt) möglich ist. Man bringt  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , einen Überschuß HF und zu regenerierendes HF-Addukt in einen Reaktor ein. Unter erhöhtem Druck (z. B. autogener Druck im Autoklaven) wird simultan  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und regeneriertes HF-Addukt erzeugt. Gasförmiges HCl, das sich bildet, wird abgetrennt (z. B. durch Ablassen des Überdruckes und Durchleiten von Inertgas wie  $\text{N}_2$ ). Dann wird HF abgedampft, um den HF-Gehalt auf die obenbeschriebene Limitierung zu bringen (Amin : HF > 1 : 3). Dann kann entweder die zweite Stufe zwecks Herstellung von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  durchgeführt werden. Werden die erste und zweite Stufe im gleichen Reaktor durchgeführt, ist es so möglich, in die zweite Stufe stets mit refluoriertem HF-Addukt zu gehen.

Gemäß einer anderen Ausführungsform stellt man Carbonsäurefluoride der Formel I



her, worin R für C1-C7-Alkyl; durch mindestens 1 Chlor-Atom und/oder durch mindestens 1 Fluor-Atom substituiertes C1-C7-Alkyl. Besonders bevorzugt steht R für C1-C3-Alkyl; oder für durch mindestens 1 Chlor-Atom und/oder durch mindestens 1 Fluor-Atom substituiertes C1-C3-Alkyl. Ganz besonders steht R für  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$  oder  $\text{C}_3\text{F}_7$ .

R kann aber auch für aromatische Reste wie Phenyl oder TolyI stehen.

Den Chlor-Fluor-Austausch gemäß der vorliegenden Erfindung führt man vorzugsweise bei einer Temperatur von Umgebungstemperatur (etwa  $20^\circ\text{C}$ ) bis  $150^\circ\text{C}$  durch. Bevorzugt liegt das Molverhältnis des HF-Adduktes des Hydrofluorides, bezogen auf die darin enthaltene Base zu Säurechlorid im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 1 (1 Mol  $\text{R}_3\text{N} \cdot 2,6 \text{ HF}$  und 1 Mol Säurechlorid haben dann ein Verhältnis von 1 : 1), wenn pro Säurechlorid-Addukt ein Cl-Atom ausgetauscht werden soll. Bei mehreren Chlor-Atomen, die pro Molekül ausgetauscht werden sollen, ist der Einsatz des Hydrofluorids zweckmäßig doppelt, dreifach etc. so hoch. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise kann das Verhältnis im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 100 liegen.

Bei der Umsetzung wird bei der Herstellung von Carbonsäurefluoriden spontan Chlorwasserstoff freigesetzt. Dieser Chlorwasserstoff kann aus dem Reaktor abgelassen werden (beispielsweise durch ein entsprechend eingestelltes Überdruckventil). Bei der Herstellung von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  ist zur HCl-Freisetzung die Zugabe von Säuren wie Trifluoressigsäure erforderlich.

Gemäß einer Ausführungsform fungiert das Hydrofluorid-Addukt als Fluorierungsmittel. Es wird dann in einer solchen Menge eingesetzt, daß es nicht so weit dehydrofluoriert wird, daß die Stufe des Oniummonohydrofluorids überschritten wird. Wenn beispielsweise ein Addukt der Formel  $\text{R}_3\text{N} \cdot 2,6 \text{ HF}$  eingesetzt wird, soll nur soviel HF verbraucht werden, daß  $\text{R}_3\text{N} \cdot z \text{ HF}$  mit  $z = 1$  oder  $z > 1$  im Reaktionsgemisch verbleibt. Das entsprechende Hydrochlorid soll nicht entstehen, wenn man möglichst lange Zeit eine Regenerierung unter Druck mit HF vermeiden will. Es genügt hier, lediglich HF zuzusetzen.

Wenn beispielsweise bei einer Verbindung ein Chloratom gegen ein Fluoratom ausgetauscht werden soll, setzt man pro 1,6 Mol der Ausgangsverbindung mindestens 1 Mol des Adduktes  $\text{R}_3\text{N} \cdot 2,6 \text{ HF}$  ein. Setzt man andere Edukte (z. B.  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) oder Oniumsalze mit anderem HF-Gehalt ein, so ist die Stöchiometrie entsprechend anzupassen.

Gemäß einer anderen Ausführungsform fungiert das Hydrofluorid-Addukt als Katalysator. Als Fluorierungsmittel wird dann noch HF in die Reaktion eingebracht. Die Menge an HF beträgt dann vorteilhaft mindestens 1 Mol HF pro auszutauschendem Chloratom. Das Verhältnis der Summe von freiem und im Addukt gebundenem HF zum auszutauschendem Chloratom kann z. B. im Bereich von etwa 1 : 1 bis hin zu 1 : 3 liegen, wenn  $\text{SO}_2\text{F}_2$  aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{FCl}$  hergestellt werden soll. Es kann bei der Herstellung von Carbonsäurefluoriden oder  $\text{SO}_2\text{FCl}$  auch noch höher liegen, wenn HF als Lösemittel fungieren soll. Man kann auch weniger als 1 Mol HF pro auszutauschendem Chloratom einsetzen; dann wird das HF aus dem an sich katalytisch wirkenden HF-Addukt verbraucht, bzw. die Ausbeute sinkt.

Gegenüber dem bekannten Verfahren fungiert das Hydrofluorid von Ammoniak bzw. der organischen Stickstoffbase hier nicht als Fluorierungsmittel und Reaktionspartner, sondern als Katalysator. Deswegen wird erstmals eine kontinuierliche Verfahrensweise möglich. Der freigesetzte Chlorwasserstoff kann gewünschtenfalls kontinuierlich aus dem Reaktionssystem abgelassen werden oder bei der Regenerierung entfernt werden. Es ist nicht notwendig, ein Lösungsmittel zu verwenden.

Somit weist das Verfahren gemäß der Erfindung den Vorteil auf, daß die Aufarbeitung sehr viel einfacher ist: es fällt kein Aminhydrochlorid als Abfallprodukt an; man muß nicht von einem Lösemittel abtrennen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, die fluorierend wirkt. Sie ist erhältlich durch Vermischen von HF-Addukten der Formel  $\text{B}^1 \cdot m \text{ HF}$  und einer Säure. Diese wirkt derart, daß HCl aus der Reaktionsmischung bei der  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Herstellung freigesetzt wird. Gegebenenfalls kann noch Base  $\text{B}^1$  zugesetzt sein, in einer Menge, die geringer ist als die zur Neutralisation der Säure notwendige Menge.  $\text{B}^1$  bedeutet  $\text{NH}_3$  oder die Base B, wie oben de-

niert, m bedeutet  $1 < m < 4$ . Bevorzugte Säure ist eine halogenierte Carbonsäure wie Trifluoressigsäure. Das HF-Addukt von  $B^1$  kann auch in situ erzeugt werden. Gewünschtenfalls kann man diese Säure oder einen Teil der Säure in Form des Salzes mit  $B^1$  einbringen. Die bevorzugte Zusammensetzung hat die "Formel"  $B^1 \cdot (0,1-1,0)TFA \cdot (1,0-3,0)HF$ . TFA ist Trifluoressigsäure.  $B^1$  ist bevorzugt B. Bevorzugtes B ist weiter oben angegeben.

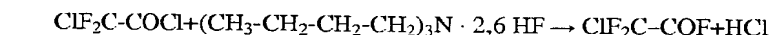
Die Verwendung von HF-Addukten von Oniumsalzen des Stickstoffes als Fluorierungskatalysator beim Fluor-Chlor-Austausch und Fluor-Brom-Austausch bei durch weitere elektronegative Substituenten aktivierten Kohlenstoffatomen, besonders bei  $C(O)Cl$ - und  $C(O)Br$ -Gruppen ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken. Die Beispiele 1 bis 6 erläutern die Verwendung von  $HI$ -Addukten als Fluorierungsmittel (vermutlich autokatalytisch), die Beispiele 7 bis 8 die Verwendung als Katalysator.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Herstellung von Chlordifluoracetylfluorid (CDFAF) aus Chlordifluoracetylchlorid (CDFAC) unter Verwendung von Tributylamin · 2,6 HF



#### Ansatz

0,90 Mol Chlordifluoracetylchlorid (CDFAC)	134,0 g
0,56 Mol Tributylamin · 2,6 HF	133,5 g
0,50 Mol Chlordifluoracetylchlorid (CDFAC)	74,5 g

#### Aufbau u. Durchführung

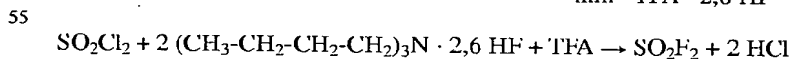
In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermofühler und Topftrichter wurde das Tributylamin · 2,6 HF vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit  $-20^\circ C$  kalter Sole gespeist. Hinter dem Rückflußkühler befand sich ein Blasenähler, der das Entweichen von gasförmigen Produkten anzeigte. Um das Reaktionsprodukt aufzufangen, war nach dem Rückflußkühler ein 300 ml Stahlzylinder mit Tauchrohr geschaltet, der in einem Dewar mit  $CO_2$ /Methanol auf  $-78^\circ C$  temperiert wurde.

Bei Raumtemperatur wurde nun langsam und unter starkem Rühren CDFAC in die Lösung getropft. Die Reaktion war leicht exotherm, wobei die Temperatur nicht über  $31^\circ C$  stieg. Sofort nach Beginn des Zutropfens war eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 15 Minuten erfolgte die erste Probenahme nach dem Kühler. Während der Reaktion wurden mehrere Proben genommen und nach etwa zwei Dritteln der Stöchiometrie wurde im Abgasstrom auch HCl detektiert. Nach einer Stunde wurde der Kryomat auf  $-30^\circ C$  gestellt, weil zuviel CDFAC entwich. Nach vollständiger Zugabe des CDFAC's wurde noch so lange nachgerührt, bis die Gasentwicklung (Blasenähler) beendet war. Anschließend wurde nochmals zum vollständigen Austreiben der Reaktionsprodukte im Wasserbad auf  $50^\circ C$  temperiert, bis am Blasenähler kein Entweichen von Reaktionsprodukten mehr erkennbar war.

#### Auswertung

Die Gasproben zeigten zu Beginn der Reaktion einen Gehalt von 91% Chlordifluoracetylfluorid und 7% mitgeschlepptes Chlordifluoracetylchlorid (GC-Flächenprozent) und zunächst noch kein HCl. Nach Zutropfen von insgesamt 0,6 Mol CDFAC wurde nun auch die entstehende HCl aus der Reaktionslösung freigesetzt und mit GC-MS bestätigt. Im Stahlzylinder befand sich eine Mischung aus 91,7% CDFAF und 6,9% aus der Reaktion mitgeschlepptem CDFAC neben 1,4% HCl (aufgrund der für eine HCl-Kondensation zu niedrigen Temperatur wurde die entstandene HCl nicht im Stahlzylinder einkondensiert). Die isolierte Ausbeute an CDFAF und CDFAC betrug 89,5% der Theorie.

Beispiele zur Herstellung von  $SO_2F_2$  aus  $SO_2Cl_2$  unter Verwendung von Tributylamin · 2,6 HF und Tributylamin · TFA · 2,6 HF



#### Beispiel 2

Nachträgliche Zugabe von TFA zur Freisetzung der HCl

#### Ansatz

0,30 Mol Sulfurylchlorid ( $SO_2Cl_2$ )	40,5 g
0,375 Mol Tributylamin · 2,6 HF	71,2 g
0,375 Mol Trifluoressigsäure	42,8 g

Aufbau und Durchführung aus diesem Beispiel gilt auch für alle nachfolgenden Beispiele

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermofühler und Topftrichter wurde der Tributylamin-Komplex vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit  $-30^{\circ}\text{C}$  kalter Sole gespeist. Ein nach dem Rückflußkühler installierter Blasenähler zeigte das Verlassen von Produkten über den Rückflußkühler an. Um das Reaktionsprodukt aufzufangen, war nach dem Kühler ein Stahlzylinder (mit ca. 300 ml Volumen) mit Tauchrohr und Gasausgang geschaltet, der in einem Dewar mit  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$  auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiert wurde. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in die Lösung getropft. Die Reaktion war leicht exotherm. Kurze Zeit nach Beginn des Zutropfens war eine Gasentwicklung zu beobachten, die GC-Analyse des Gases nach dem Rückflußkühler zeigte 85,6%  $\text{SO}_2\text{F}_2$  neben 14,3%  $\text{SO}_2\text{FCl}$  (keine HCl) an. Zu Beginn der Reaktion färbte sich die Lösung im Kolben etwas dunkler, wurde jedoch nach einiger Zeit wieder hell, fast farblos.

Da bisher noch keine HCl im Abgas detektiert wurde (notwendig im Einsatz für katalytische Fluorierung) wurde nach Beendigung der Gasentwicklung (Beobachtung Blasenähler) aus obiger Reaktion vorsichtig Trifluoressigsäure (TFA) zutropft. Sofort wurde HCl und auch noch weitere Mengen  $\text{SO}_2\text{F}_2$  aus der Reaktionslösung freigesetzt. Um das Austreiben von Reaktionsprodukten und um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Reaktionslösung auf  $50^{\circ}\text{C}$  temperiert bis am Blasenähler keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die isolierte Ausbeute im Zylinder betrug wegen der unzureichenden Kühlung nur 48%.

### Beispiel 3

Versuch mit einem TFA/ $\text{NBu}_3$ -Verhältnis von 1 : 1/Sofortiger Einsatz von  $\text{Bu}_3\text{N}/\text{HF}/\text{TFA}$  als Katalysatormischung

#### Ansatz

0,23 Mol $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	31,7 g
0,20 Mol Tributylamin · 2,6 HF	47,5 g
0,123 Mol Tributylamin	22,8 g
0,323 Mol Trifluoressigsäure	36,8 g

#### Aufbau

Wie bei Beispiel 2.

#### Herstellung der fluorierenden Zusammensetzung

Das HF-Addukt des Tributylamins und das Tributylamin wurden miteinander vermischt. Dann wurde langsam die Trifluoressigsäure zutropft.

#### Durchführung der Fluorierung

Das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  wurde langsam zutropft. Im Abgas konnte sofort HCl sowie  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SO}_2\text{FCl}$  nachgewiesen werden.

### Beispiel 4

Versuch mit  $\text{NBu}_3/\text{TFA} = 1 : 0,1$

#### Ansatz

0,35 Mol $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	47,2 g
0,30 Mol Tributylamin × 2,6 HF	71,2 g
0,03 Mol Tributylamin	5,6 g
0,03 Mol Trifluoressigsäure	3,4 g

#### Aufbau und Durchführung

Wie bei Beispiel 3.

Das Abgas hatte beim ersten Zutropfen von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  eine Zusammensetzung von 73,4%  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 25,1%  $\text{SO}_2\text{FCl}$  und anfangs noch keine HCl. Später veränderte sich die Zusammensetzung etwas zu Gunsten des Sulfurylfluorides auf 97,2%  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und nur noch 2,0%  $\text{SO}_2\text{FCl}$  und 0,3% HCl. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

### Beispiel 5

Versuch mit  $\text{NBu}_3/\text{TFA} = 1 : 0,23$

## Ansatz

	0,35 Mol $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	47,20 g
	0,30 Mol Tributylamin $\times$ 2,6 HF	71,20 g
5	0,09 Mol Tributylamin	16,70 g
	0,09 Mol Trifluoressigsäure	10,34 g

## Aufbau und Durchführung

10

Wie bei Beispiel 3. In diesem Experiment wurde ein geeigneter Stahlzylinder mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine Massenbilanz zu erhalten.

15

Das Abgas hatte zu Beginn des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -Zutropfens eine Zusammensetzung von 85,1%  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 14,8%  $\text{SO}_2\text{FCl}$  und 0,6% HCl. Die im Stahlzylinder einkondensierte Mischung bestand aus 82%  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 18%  $\text{SO}_2\text{FCl}$  und Spuren von HCl und  $\text{SO}_2$ . Das entspricht einer theoretischen Ausbeute von 90,3% bezogen auf isolierte Mengen an  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SO}_2\text{FCl}$ .

## Beispiel 6

20 Herstellung von Trifluoracetylfluorid (TFAF) aus Trifluoracetylchlorid (TFAC) mit Tributylamin  $\times$  2,6 HF als Katalysator

## Ansatz

25	104,2 g Tributylamin $\times$ 2,6 HF	0,44 Mol
	151,0 g Trifluoracetylchlorid	1,14 Mol

## Aufbau und Durchführung

30

In einem 250 ml Mehrhalskolben mit Rührfisch, Thermofühler, und aufgesetztem Kühler ( $-50^\circ\text{C}$ ) und Blasenähler am Ausgang wurde das Tributylamin  $\times$  2,6 HF vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur TFAC eingeleitet.

35

Die Reaktion wurde leicht exotherm (T max.  $32^\circ\text{C}$ ). Es erfolgte eine spontane Gasentwicklung. Während der Reaktion verfärbte sich die Lösung von hell- nach mittelbraun. Nach Ende des Versuches zeigte sich im Sumpf eine Korrosion am Glas.

Eine Abgasprobe nach dem Blasenähler enthielt 88,3% TFAF neben TFAC und HCl. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

## Beispiele 7 und 8

40

Versuche zur Verwendung von  $\text{NBu}_3 \times 2,6 \text{ HF}$  als Fluorierungskatalysator

## Beispiel 7

45 Kontinuierliches Verfahren unter Verwendung von Tributylamin  $\times$  2,6 HF (ohne TFA) als Katalysator

## Ansatz

50	0,74 Mol Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )	100,00 g
	0,40 Mol Tributylamin $\times$ 2,6 HF	94,90 g
	0,46 Mol 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (S 365mfc)	68,30 g
	1,48 Mol HF	29,60 g

55

## Aufbau und Durchführung (gilt für das nachfolgende Beispiel)

In einer 250 ml PFA Waschflasche wurden 365 und Sulfurylchlorid vorgelegt und mit Eis gekühlt. Dann wurde vorsichtig unter Rühren HF eingeleitet. In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermofühler und Topftrichter wurde der Tributylaminkomplex vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit  $-30^\circ\text{C}$  kalter Sole gespeist. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren die Mischung aus HF/S365/ $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in ölig, hellbraune Lösung getropft. Die Reaktion ist exotherm ( $\Delta T = 22^\circ\text{K}$ ), die Innentemperatur stieg bis auf die Siedetemperatur des 365mfc an ( $41^\circ\text{C}$ ). Das 365mfc wurde durch den Kondensator im Reaktionskolben zurückgehalten. Kurze Zeit nach Beginn des Zutropfens ist eine Gasentwicklung zu beobachten; neben HCl wurde  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und hauptsächlich  $\text{SO}_2\text{FCl}$  freigesetzt. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

65

## Beispiel 8

Kontinuierliches Verfahren unter Verwendung von Tributylamin  $\times$  2,6HF mit TFA als Katalysator

# DE 199 42 374 A 1

## Ansatz

0,80 Mol Sulfurylchlorid (SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	107,98 g
0,20 Mol Tributylamin × 2,6 HF	47,74 g
1,60 Mol HF	32,00 g
0,77 Mol S 365mfc	113,30 g
0,02 Mol Tributylamin	3,70 g
0,02 Mol Trifluoressigsäure	2,30 g

5

## Aufbau und Durchführung

10

Siehe oben.

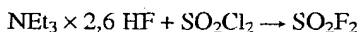
Kurze Zeit nach Beginn des Zutropfens war eine Gasentwicklung zu beobachten; neben HCl wurde SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und hauptsächlich SO<sub>2</sub>FCI freigesetzt. Das 365mfc wurde durch den Kondensator weitgehendst im Reaktionskolben zurückgehalten. Die HCl-Entwicklung erfolgte etwas früher als im vorherigen Versuch. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

15

## Beispiel 9

Verwendung von NEt<sub>3</sub> × 2,6 HF als Fluorierungskatalysator zur Herstellung von SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

20



## Ansatz

25

Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Triethylamin x 2,6 HF	153,22	58,2	0,38
Sulfurylchlorid	134,97	41,6	0,31

30

## Durchführung

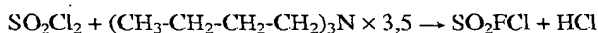
In einem Dreihalskolben mit Glaskühler (-0°C) und abschließendem Blasenähler wurde Triethylamin × 2,6 HF vorgelegt und unter Rühren SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zugetropft. Zu Beginn des SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Zutropfens hatte das den Kühler verlassende Abgas eine Zusammensetzung von 63% SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> neben 37% SO<sub>2</sub>FCI. Gegen Ende der Reaktion fiel der SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Gehalt bis auf 56% SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ab. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

35

## Beispiel 10

40

Herstellung von SO<sub>2</sub>FCI aus SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Verwendung von Tributylamin × 4,5 HF



45

## Ansatz

0,24 Mol Sulfurylchlorid (SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	47,2 g
0,24 Mol Tributylamin × 4,5 HF	68,4 g

50

## Aufbau und Durchführung

In einem 250 ml Dreihalskoben mit Rückflußkühler mit Blasenähler, Thermofühler und Tropftrichter wurde das Tributylamin vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit ca. 0°C kalter Sole gespeist. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in die ölig, hellbraune Lösung zugetropft. Die Reaktion war leicht exotherm (ΔT = 10°K). Kurze Zeit nach Beginn des Zutropfens war eine Gasentwicklung zu beobachten. Als Reaktionskontrolle wurden während des Zutropfens GC-Proben aus dem Abgasstrom nach dem Blasenähler genommen. Zu Beginn der Zugabe von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> betrug die Abgaszusammensetzung 55,2% HCl, neben 42,07% SO<sub>2</sub>FCI; auch SO<sub>2</sub> wurde detektiert. Bei Beendigung des Zutropfens von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> war die Abgaszusammensetzung nahezu identisch. Eine Massenbilanz wurde nicht erstellt.

55

60

## Beispiel 11

Herstellung von Acetylfluorid aus Acetylchlorid mit Triethylamin × 2,6 HF als Katalysator (KE092000)

65



## Ansatz

61,3 g Triethylamin  $\times$  2,6 HF 0,40 Mol  
 50,2 g Acetylchlorid 0,64 Mol

## Aufbau und Durchführung

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermofühler und Tropftrichter wurde der Triethylaminkomplex vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit  $+15^{\circ}\text{C}$  kalter Sole gespeist. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren Acetylchlorid in die ölig, hellbraune Lösung getropft. Die Reaktion war leicht exotherm und die Gasentwicklung erfolgte spontan. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung noch 1 h auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen und evtl. gelöstes Acetylfluorid auszutreiben.

## Auswertung

Zu Beginn der Zugabe von Acetylchlorid betrug die Abgaszusammensetzung 10,98% HCl, 80,97% Acetylfluorid, 6,59% nicht umgesetztes Acetylchlorid und 1,46% Essigsäure (letztere vermutlich gebildet durch in Probenahmezylinder vorhandener Feuchtigkeit; Angabe jeweils in GC %). Bei Beendigung des Zutropfens betrug die Abgaszusammensetzung 9,57% HCl, 27,53% Acetylfluorid, 58,01% nicht umgesetztes Acetylchlorid und 4,89% Essigsäure.

## Beispiel 12

Herstellung von Acetylfluorid aus Acetylchlorid mit Tributylamin  $\times$  4,0 HF als Katalysator (KE092100)

## Ansatz

79,6 g Tributylamin  $\times$  4,0 HF 0,30 Mol  
 70,7 g Acetylchlorid 0,90 Mol

## Aufbau und Durchführung

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler (und Blasenähler), Thermofühler und Tropftrichter wurde der Tributylaminkomplex vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit  $-15^{\circ}\text{C}$  kalter Sole gespeist. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren Acetylchlorid in die ölig, hellbraune Lösung getropft. Die Reaktion war leicht exotherm und die Gasentwicklung erfolgte spontan. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung noch 1 h auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen und evtl. gelöstes Acetylfluorid auszutreiben.

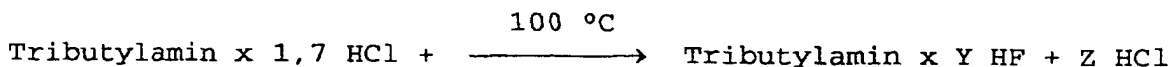
## Auswertung

Zu Beginn der Zugabe von Acetylchlorid betrug die Abgaszusammensetzung 50,63% HCl, 37,80% Acetylfluorid, 8,15% nicht umgesetztes Acetylchlorid und 3,43% Essigsäure (letztere gebildet durch vorhandene Feuchtigkeit im Probenahmezylinder; Angaben jeweils in GC %). Bei Beendigung des Zutropfens betrug die Abgaszusammensetzung 31,57% HCl, 45,96% Acetylfluorid, 19,98% nicht umgesetztes Acetylchlorid und 2,50% Essigsäure.

Die Beispiele 11 und 12 belegen, daß sich Acetylfluorid auch mit Addukten mit höherem HF-Gehalt herstellen lassen. Die Beispiele 13 bis 19 erläutern die Regenerierung ("Recycling") des durch HCl kontaminierten HF-Adduktes.

## Beispiel 13

Recycling von  $\text{NBu}_3 \times 1,7 \text{ HCl}$  zu  $\text{NBu}_3 \times \text{Y HF}$  unter Einsatz von wenig HF



## Ansatz

Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Tributylamin $\times$ 1,7 HCl	247,34	82,17	0,33
HF	20,01	50	2,5

In einem Laborautoklav wurde Tributylamin  $\times$  1,7 HCl vorgelegt. Nach dem verschließen wurde 50 g HF zugegeben und ca. 3 h bei  $100^{\circ}\text{C}$  Reaktorinnentemperatur gekocht. Der Autoklav wurde dann auf ca.  $60^{\circ}\text{C}$  Reaktorinnentemperatur abgekühlt und die Gasphase bis zu Atmosphärendruck im Autoklaven in eine Waschflasche mit Wasser geleitet.

Bestimmt nach der Chlorid- und Fluoridanalyse der Waschflasche hatte der im Autoklaven verbliebene Katalysator nun eine Zusammensetzung von Tributylamin  $\times$  0,62 HCl  $\times$  7,3 HF.

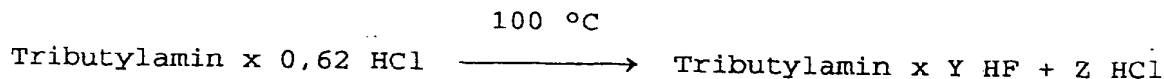
# DE 199 42 374 A 1

Das Beispiel zeigt, daß selbst vollständig unter Bildung von Hydrochlorid verbrauchtes HF-Addukt regeneriert werden kann. Der regenerierte Katalysator konnte wieder in Fluorierungsreaktionen eingesetzt werden.

Das folgende Beispiel zeigt, daß der HCl-Gehalt dieses Produktes noch weiter abgesenkt werden kann.

## Beispiel 14

Weitere Verringerung des HCl-Gehaltes in  $\text{NBu}_3 \times 0,62 \text{ HCl} \times 7,3 \text{ HF}$  zu  $\text{NBu}_3 \times \text{Y HF}$  unter Einsatz eines Überschusses an HF



### Ansatz

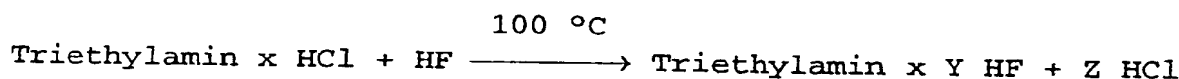
Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Tributylamin x 0,62 HCl x 7,3 HF	354,3	116,83	0,33
HF	20,01	107	5,35

Zur im Autoklaven verbliebenen Mischung aus Beispiel 13 von Tributylamin  $\times 0,62 \text{ HCl} \times 7,3 \text{ HF}$  wurden erneut nun 107 g HF gegeben und bei ca.  $100^\circ \text{C}$  nun über Nacht gekocht. Der Autoklav wurde dann auf ca.  $60^\circ \text{C}$  Reaktorinnentemperatur abgekühlt und die Gasphase bis zu Atmosphärendruck in eine Waschflasche mit Wasser geleitet. Berechnet anhand der Chlorid- und Fluoridanalyse der Waschflasche hatte der im Autoklaven verbliebene Katalysator nun eine Zusammensetzung von Tributylamin  $\times 0,005 \text{ HCl} \times 4,89 \text{ HF}$ . Diese Zusammensetzung wurden durch Direktanalyse des verbliebenen Rückstandes im Autoklaven bestätigt. Die HCl war somit nahezu vollständig ausgetrieben worden. Zersetzungsprodukte des Amins wurden nicht gefunden.

Die erhaltene Zusammensetzung war hervorragend brauchbar als Fluorierungsreagenz und Fluorierungskatalysator.

## Beispiel 15

Recycling von  $\text{NEt}_3 \times 1,0 \text{ HCl}$  zu  $\text{NEt}_3 \times \text{Y HF}$  unter Einsatz eines Überschusses an HF



### Ansatz

Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Tributylamin x HCl	137,65	37,93	0,28
HF	20,01	107,7	5,38

### Durchführung

In einem Laborautoklav wurde Triethylamin Hydrochlorid vorgelegt und verschlossen. Danach wurde HF zu gegeben und über Nacht bei  $100^\circ \text{C}$  Reaktorinnentemperatur gekocht. Anschließend wurde bei  $100^\circ \text{C}$  Reaktortemperatur die Gasphase bis zu Atmosphärendruck in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche abgelassen. Berechnet anhand der Chlorid- und Fluoridanalyse der Waschflasche hatte der im Autoklaven verbliebene Katalysator nun eine Zusammensetzung von Triethylamin  $\times 0,09 \text{ HCl} \times 5,35 \text{ HF}$ . Diese Zusammensetzung wurden durch Direktanalyse des verbliebenen Rückstandes im Autoklaven bestätigt. Die HCl war somit nahezu vollständig ausgetrieben worden. Zersetzungsprodukte des Amins wurden nicht gefunden.

## Beispiel 16

Einstellung des Verhältnisses von Amin zu HF auf 2,8 bei der Katalysatormischung aus Beispiel 15

### Durchführung

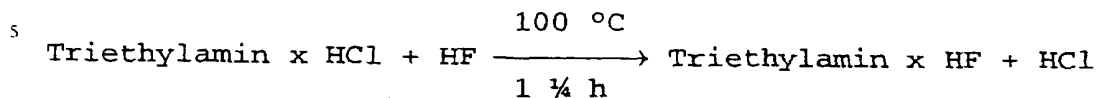
Die in Versuch 15 erhaltene Mischung Triethylamin  $\times 0,09 \text{ HCl} \times 5,35 \text{ HF}$  wurde in eine PFA-Flasche mit Fritte gefüllt und mit trockenem Stickstoff die überschüssige HF ausgetrieben. Nachdem das Gewicht der Flasche 30 min konstant geblieben ist, wurde noch 10 min ein Vakuum von  $10^{-3}$  mbar angelegt um wirklich alle Restmengen HF zu entfernen. Der so erhaltene Katalysator hatte nach Chlorid-, Fluorid- und Aminanalyse nun eine Zusammensetzung von Triethylamin  $\times 2,8 \text{ HF}$ . HCl wurde nicht mehr gefunden. Die Recyclbarkeit des Katalysators wurde hiermit bewiesen.

Durch die vorgenommene Einstellung des Amin-HF-Verhältnisses werden die nucleophilen Eigenschaften des Adduktes wiederhergestellt. Es eignet sich jetzt hervorragend als Reagenz zur Herstellung von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

# DE 199 42 374 A 1

Beispiel 17 und 18

Variation der Zeitdauer der Regenerierung



Ansatz

Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Tributylamin x HCl	137,65	10,00	0,07
HF	20,01	16,5	0,82

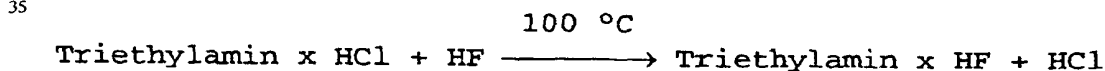
Durchführung

In einem Laborautoklav wurde Triethylamin Hydrochlorid vorgelegt und verschlossen. Danach wurde HF zu gegeben und 1 1/4 bei ca. 100°C Reaktortemperatur gekocht (Autoklav wurde 15 min vorgeheizt). Nach dieser Zeit wurde die Gasphase innerhalb von 15 min im Ölbad stehend abgelassen und analysiert (Probe 1). Der Reaktorinhalt (18,07 g) wurde in eine PFA-Flasche gegeben und 5 min. mit Stickstoff gespült (18,02 g), aus dieser Lösung wurden 1,54 g entnommen und auf 1 l mit dest. Wasser aufgefüllt und naßchemisch analysiert (Probe 2).

	Cl [g/l]	F [g/l]	TEA [g/l]
Probe 1	1,80	8,49	0,07
Probe 2	0,02	0,80	0,74

Aus den Analysendaten ergibt sich nun eine Katalysatorzusammensetzung von:  $\text{NEt}_3 \times 5,75 \text{ HF} \times 0,08 \text{ HCl}$

Beispiel 19



Ansatz

Stoff	Molmasse	Masse in g	Mol
Tributylamin x HCl	137,65	10,44	0,08
HF	20,01	21,3	1,06

Durchführung

In einem Laborautoklav wurde Triethylamin Hydrochlorid vorgelegt und verschlossen. Danach wurde HF zu gegeben und 30 min. bei ca. 100°C Reaktortemperatur gekocht (Autoklav wurde 15 min. vorgeheizt). Nach dieser Zeit wurde der Autoklav aus dem Ölbad genommen und die Gasphase innerhalb von 15 min. abgelassen und analysiert (Probe 1). Der Reaktorinhalt (20,96 g) wurde in eine PFA-Flasche gegeben und 5 min. mit Stickstoff gespült (20,64 g), aus dieser Lösung wurden 1,1 g entnommen und auf 1 l mit dest. Wasser aufgefüllt und ionenchromatografisch analysiert (Probe 2).

	Cl [g/l]	F [g/l]	TEA [g/l]
Probe 1	2,66	1,89	<0,10
Probe 2	0,02	0,67	0,42

Aus den Analysendaten ergibt sich eine Katalysatorzusammensetzung von:  $\text{Triethylamin} \times 8,48 \text{ HF} \times 0,14 \text{ HCl}$ .

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Säurefluoriden durch Kontaktieren von Säurechloriden und Fluorwasserstoff-Addukten von Ammoniumhydrofluorid oder Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen ohne Zusatz von HF-Fängern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorwasserstoff-Addukt als Fluorierungsreagenz dient, wobei es nicht über die Stufe des Ammoniumhydrofluorids oder des Hydrofluorids der organischen Stickstoffbase dehydrofluoriert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorwasserstoff-Addukte als Katalysator der Umsetzung der Säurechloride mit HF dienen. 5
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorwasserstoff-Addukte regeneriert werden, um enthaltene HCl zu entfernen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfurylfluorid aus Sulfurylchlorid oder einem Gemisch von Schwefeldioxid und Chlor herstellt, wobei das Molverhältnis von Amin oder Ammoniak und HF im Reaktionsgemisch oberhalb von 1 : 3 gehalten wird. 10
7. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Sulfurylfluorid unter Regeneration des HF-Adduktes, wobei man in einer ersten Stufe Sulfurylchlorid und HF miteinander umsetzt in Anwesenheit des zu regenerierenden HF-Adduktes, wobei Sulfurylchloridfluorid und regeneriertes HF-Addukt entsteht, und man in einer zweiten Stufe das gebildete Sulfurylchloridfluorid zu Sulfurylfluorid umsetzt, in Anwesenheit von HF-Addukt, mit der Maßgabe, daß in der zweiten Stufe das Mol-Verhältnis von Amin oder Ammoniak zu HF in der Reaktionsmischung oberhalb von 1 : 3 gehalten wird. 15
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Säurefluorid der allgemeinen Formel I  

$$\text{RC(O)F} \quad \text{I}$$
 20  
herstellt, worin R bedeutet: C1-C7-Alkyl; durch mindestens 1 Chlor-Atom und/oder durch mindestens 1 Fluor-Atom substituiertes C1-C7-Alkyl.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R für C1-C3-Alkyl; durch mindestens 1 Chlor-Atom und/oder durch mindestens 1 Fluor-Atom substituiertes C1-C3-Alkyl steht. 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß R für CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CFC1<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> steht.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das HF-Addukt eines primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Aminhydrofluorids mit bis zu 15 C-Atomen oder eines primären, sekundären oder tertiären Aminhydrofluorids mit mindestens einem aromatischen Rest einsetzt. 30
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das HF-Addukt eines Hydrofluorids eines sekundären oder tertiären aliphatischenamins mit insgesamt bis zu 15 C-Atomen oder eines sekundären oder tertiärenamins mit einer Phenylgruppe einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das HF-Addukt von Triethylaminhydrofluorid, Tri-n-propylaminhydrofluorid, Tri-iso-propylaminhydrofluorid, Tri-n-butylaminhydrofluorid, Pyridinhydrofluorid, Piperidinhydrofluorid oder N,N-Dimethylaminhydrofluorid einsetzt. 35
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von Umgebungstemperatur bis 150°C arbeitet.
15. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Säure zusetzt.
16. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Halogencarbonsäure zusetzt, vorzugsweise Trifluoressigsäure. 40
17. Fluorierend wirkende Zusammensetzung, erhältlich durch Vermischen von HF-Addukten der Formel B<sup>1</sup> · mHF, worin B<sup>1</sup> = NH<sub>3</sub> oder B bedeutet und B = primäres, sekundäres oder tertiäres Amin ist; 1 < m < 4; sowie einer Säure.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, worin B<sup>1</sup> für sekundäres oder tertiäres Amin steht und die Säure eine halogensubstituierte Carbonsäure ist. 45
19. Zusammensetzung nach Anspruch 18 der Formel B<sup>1</sup> · (0,1-1,0)TFA · (1,0-3,0)HF, worin B<sup>1</sup> für sekundäres oder tertiäres Amin und TFA für Trifluoressigsäure steht.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, die zugesetztes B<sup>1</sup> enthält, in einer Menge, die gleich oder geringer ist als die zur Neutralisation der Säure notwendigen Menge. 50
21. Verwendung von Fluorwasserstoff-Addukten von Ammoniumfluorid oder Hydrofluoriden organischer Basen als Fluorierungskatalysator für den Fluor-Chlor-Austausch und den Fluor-Brom-Austausch bei aktivierten Kohlenstoff-Atomen, insbesondere bei C(O)Cl- und C(O)Br-Gruppen, und bei SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen. 55

60

65

- Leerseite -